








Method for thermally coating surfaces

Patent number: EP0911425
Publication date: 1999-04-28
Inventor: HEINRICH PETER DIPL-ING (DE); KREYE HEINRICH
PROFESSOR DR-IN (DE)
Applicant: LINDE AG (DE)
Classification:
- international: **C23C4/12; C23C4/12;** (IPC1-7): C23C4/12
- european: C23C4/12
Application number: EP19980120104 19981023
Priority number(s): DE19971047386 19971027

Also published as:

 DE19747386 (A1)
 EP0911425 (B1)

Cited documents:

 GB2051613
 CH658045
 WO9507768
 US2003167
 DE876787
more >>

Report a data error here

Abstract of EP0911425

A powdery material is delivered onto the surface to be coated using a gas, without melting of the powder particles in the gas stream. The gas used contains a gas with a nitrogen content and no oxygen content, argon, neon, krypton, xenon, a gas containing hydrogen, a gas containing carbon, in particular, carbon dioxide, water vapor or mixtures of the gases just mentioned.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY



(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
22.01.2003 Patentblatt 2003/04

(51) Int Cl.7: **C23C 4/12**

(21) Anmeldenummer: **98120104.9**

(22) Anmeldetag: **23.10.1998**

(54) **Verfahren zum thermischen Beschichten von Substratwerkstoffen**

Method for thermally coating surfaces

Procédé pour l'enduction de surfaces

(84) Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB LI

(30) Priorität: **27.10.1997 DE 19747386**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
28.04.1999 Patentblatt 1999/17

(73) Patentinhaber: **Linde AG**
65189 Wiesbaden (DE)

(72) Erfinder:
• **Heinrich, Peter, Dipl.-Ing.**
82110 Germering (DE)
• **Kreye, Heinrich, Professor Dr.-Ing.**
22175 Hamburg (DE)

(74) Vertreter: **Obermüller, Bernhard**
Linde Aktiengesellschaft
Zentrale Patentabteilung
82049 Höllriegelskreuth (DE)

(56) Entgegenhaltungen:

EP-A- 0 484 533	EP-A- 0 911 424
EP-A- 0 911 426	WO-A-95/07768
CH-A- 658 045	DE-A- 2 646 554
DE-C- 876 787	GB-A- 882 582
GB-A- 2 051 613	US-A- 2 003 167
US-A- 3 195 217	

- **SEICHIRO KASHU: "deposition of ultrafine particles using a gas jet" JAPANESE JOURNL OFAPPLIED PHYSICS, Bd. 23, Nr. 12, Dezember 1984, Seiten I910-I912, XP002092246 tokyo,japan**
- **TOKAREV A O: "STRUCTURE OF ALUMINUM POWDER COATINGS PREPARED BY COLD GASEDYNAMIC SPRAYING" METAL SCIENCE AND HEAT TREATMENT, Bd. 38, Nr. 3/04, März 1996, Seiten 136-139, XP000698921**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Beschichten von Substratwerkstoffen durch thermisches Spritzen, wobei ein pulverförmiger Zusatzwerkstoff mittels eines Gases auf die zu beschichtende Oberfläche des Substratwerkstoffes geleitet wird, ohne daß die Pulverpartikel des Zusatzwerkstoffes im Gasstrahl geschmolzen werden.

[0002] Das thermische Spritzen zum Beschichten kennt als Verfahrensvarianten das autogene Flamm-spritzen oder das Hochgeschwindigkeits-Flamm-spritzen, das Lichtbogenspritzen, das Plasmaspritzen, das Detonationsspritzen und das Laserspritzen.

[0003] Thermische Spritzverfahren werden in allgemeiner Form beispielsweise in

- *Übersicht und Einführung in das "Thermische Spritzen"*, Peter Heinrich, Linde-Berichte aus Technik und Wissenschaft, 52/1982, Seiten 29 bis 37, oder
- *Thermisches Spritzen - Fakten und Stand der Technik*, Peter Heinrich, Jahrbuch Oberflächentechnik 1992, Band 48, 1991, Seiten 304 bis 327, Metall-Verlag GmbH,

beschrieben.

[0004] Thermische Spritzverfahren zeichnen sich im wesentlichen dadurch aus, daß sie gleichmäßig aufgetragene Beschichtungen ermöglichen. Durch thermische Spritzverfahren aufgetragene Beschichtungen können durch Variation der Spritzmaterialien an unterschiedliche Anforderungen angepaßt werden. Die Spritzmaterialien können dabei in Form von Drähten, Stäben oder als Pulver verarbeitet werden. Beim thermischen Spritzen kann zusätzlich eine thermische Nachbehandlung vorgesehen sein.

[0005] In jüngerer Zeit wurde darüber hinaus ein weiteres thermisches Spritzverfahren entwickelt, welches auch als Kaltgasspritzen bezeichnet wird. Es handelt sich dabei um eine Art Weiterentwicklung des Hochgeschwindigkeits-Flamm-spritzens mit Pulver. Dieses Verfahren ist beispielsweise in der europäischen Patentschrift EP 0 484 533 B1 beschrieben. Beim Kaltgasspritzen kommt ein Zusatzwerkstoff in Pulverform zum Einsatz. Die Pulverpartikel werden beim Kaltgasspritzen jedoch nicht im Gasstrahl geschmolzen. Vielmehr liegt die Temperatur des Gasstrahles unterhalb des Schmelzpunktes der Zusatzwerkstoffpulverpartikel (EP 0 484 533 B1). Im Kaltgasspritzverfahren wird also ein im Vergleich zu den herkömmlichen Spritzverfahren "kaltes" bzw. ein vergleichsweise kälteres Gas verwendet. Gleichwohl wird das Gas aber ebenso wie in den herkömmlichen Verfahren erwärmt, aber in der Regel lediglich auf Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes der Pulverpartikel des Zusatzwerkstoffes.

[0006] Im Kaltgasverfahren nach dem Stand der Technik (EP 0 484 533 B1) wird als Gas Luft, Helium oder ein Gemisch aus Luft und Helium eingesetzt. Beim

Einsatz von Luft werden die Pulverpartikel auf eine Geschwindigkeit von 300 bis 600 m/s, beim Einsatz von Helium auf eine Geschwindigkeit von 1000 bis 1200 m/s und beim Einsatz eines Luft/Helium-Gemisches auf eine Geschwindigkeit im Bereich von 300 bis 1200 m/s beschleunigt. Die Partikelgeschwindigkeit kann auch im Bereich zwischen 300 und 1200 m/s durch Erhitzen des Gases von 30 bis 400 °C gesteuert werden. Das Gas wird mit einem Druck von etwa 5 bis etwa 20 bar eingesetzt. Es wird ein Pulver mit einer Partikelgröße von 1 bis 50 µm verwendet.

[0007] Das Kaltgasverfahren besitzt gegenüber herkömmlichen Verfahren des thermischen Spritzens eine Reihe von Vorteilen. Die thermische Einwirkung und Kraftwirkung auf die Oberfläche des Substratwerkstoffes ist verringert, wodurch ungewollte Veränderungen der Materialeigenschaften des Substratwerkstoffes verhindert oder zumindest merklich verringert werden können. Ebenso können weitgehend Änderungen in der Struktur des Substratwerkstoffes unterbunden werden.

[0008] Die EP 911 424 A 1 mit gleichem Zeitrang beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Verbundkörpern mittels thermischen Spritzens.

[0009] Die EP 911 426 A1 mit gleichem Zeitrang beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von selbsttragenden Formteilen mittels thermischen Spritzens.

[0010] Die WO 95 07 768 A beschreibt ein spezielles Beschichtungsverfahren durch Bilden einer Mischung aus Teilchen und Gasströmung als Suspension und Beschleunigen der resultierenden zweiphasigen Strömung auf Überschallgeschwindigkeit auf ein zu beschichtendes Substrat zur Erzeugung einer Beschichtung unter Veränderung der physikalisch-chemischen Eigenschaften des Beschichtungswerkstoffes. Die Mischung aus Teilchen und Gas ist eine pseudo-flüssige Teilchen-Gas-Suspension. Das Verfahren baut auf einer Veränderung der physikalisch-chemischen Eigenschaften des Beschichtungswerkstoffes auf. Als Trägergas wird grundsätzlich komprimierte Luft verwendet. Zusätzlich ist ohne nähere Spezifizierung angegeben, dass sowohl inerte Gase wegen der Reinheit der Schicht als auch Gasmischungen verwendet werden können.

[0011] Die CH 658 045 A beschreibt im Zusammenhang mit der Herstellung von Glasformen für Hohlglas-herstellungsmaschinen nach einer Strahlbehandlung mit Korund das Erzeugen einer Schutzschicht aus einer Legierung durch Plasmaspritzen oder Flamm-spritzen ohne Einschmelzen. Dieses Verfahren ermöglicht gerade im Gegensatz zu Kaltspritzverfahren und Warm-spritzverfahren mit Einschmelzen das Herstellen von Glasformen, die nach Beanspruchung und Beschädigung bei der Glasherstellung durch nachträgliches thermisches Spritzen repariert werden können.

[0012] Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, das eingangs genannte Verfahren weiterzubilden, und die Qualität der Beschichtungen zu verbessern und/oder die Anwendbarkeit und Leistungsfähig-

keit des Kaltgasstritzverfahrens zu vergrößern.

[0013] Die gestellte Aufgabe wird dadurch gelöst, daß das den pulverförmigen Zusatzwerkstoff tragende Gas ein Stickstoff enthaltendes, sauerstofffreies Gas oder Kohlendioxid oder Mischungen davon enthält.

[0014] Unter Stickstoff enthaltendes Gas sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung Stickstoff oder ein Stickstoff enthaltendes Gasgemisch zu verstehen. Als sauerstofffreie Gase werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung Gase bezeichnet, die frei von elementarem Sauerstoff sind, wobei sich diese Angabe auf technische Reinheiten bezieht, also Verunreinigungen von elementarem Sauerstoff zugelassen sind.

[0015] Die Angabe, daß die Pulverpartikel des Zusatzwerkstoffes im Gasstrahl nicht geschmolzen werden, soll im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch bedeuten, daß die Partikel im Gasstrahl im wesentlichen nicht angeschmolzen werden. Dies kann dadurch sichergestellt werden, daß die Temperatur des Gasstrahles unterhalb des Schmelzpunktes der Pulverpartikel des Zusatzwerkstoffes liegt. Aber selbst bei Temperaturen des Gasstrahles von 100 K bis zu 200 K oberhalb des Schmelzpunktes der Pulverpartikel des Zusatzwerkstoffes kann aufgrund der extrem kurzen Verweilzeit der Partikel im Gasstrahl im Bereich von Millisekunden ein Schmelzen oder auch ein Anschmelzen der Pulverpartikel verhindert werden. Die Bedeutung der höheren Gastemperaturen bzw. der Vorteil der Erwärmung des Gases liegt darin, daß in heißeren Gasen die Schallgeschwindigkeit höher ist und dadurch auch die Partikelgeschwindigkeit vergleichsweise größer wird.

[0016] Überraschenderweise hat sich gezeigt, daß durch den Einsatz von unterschiedlichen Gasen zum Beschleunigen und Tragen des pulverförmigen Zusatzwerkstoffes die Flexibilität und Wirksamkeit des Verfahrens wesentlich vergrößert werden kann. Die erfindungsgemäß hergestellten Beschichtungen haften sehr gut auf den verschiedensten Substratwerkstoffen, beispielsweise auf Metall, Metallegierungen, Keramik, Glas, Kunststoffe und Verbundwerkstoffe. Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Beschichtungen sind von hoher Güte, weisen eine außerordentlich geringe Porosität auf und besitzen extrem glatte Spritzoberflächen, so daß sich in der Regel eine Nacharbeit erübrigt. Die erfindungsgemäß eingesetzten Gase besitzen eine ausreichende Dichte und Schallgeschwindigkeit, um die erforderlichen hohen Geschwindigkeiten der Pulverpartikel gewährleisten zu können. Das Gas kann dabei inerte und/oder reaktive Gase enthalten. Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht mit diesen Gasen die Herstellung von sehr dichten und besonders gleichmäßigen Beschichtungen, welche sich außerdem durch ihre Härte und Festigkeit auszeichnen. Die erfindungsgemäß hergestellten Beschichtungen weisen extrem geringe Oxidgehalte auf. Sie besitzen keine oder zumindest keine ausgeprägte Textur, d.h. es gibt keine Vorzugsorientierung der einzelnen Körner

oder Kristalle. Das Substrat wird ferner nicht durch eine Flamme oder ein Plasma erwärmt, so daß keine oder nur extrem geringe Veränderungen am Substrat und auch kein Verzug von Werkstücken durch Wärmespannungen auftreten.

[0017] Mit Vorteil kann dem Gas Helium zugemischt werden. Der Anteil des Helium am Gesamtgas kann bis zu 90 Vol.-% betragen. Bevorzugt wird ein Heliumanteil von 10 bis 50 Vol.-% im Gasgemisch eingehalten.

[0018] Der Gasstrahl kann auf eine Temperatur im Bereich zwischen 30 und 800 °C erwärmt werden, wobei alle bekannten pulverförmigen Spritzmaterialien eingesetzt werden können. Die Erfindung eignet sich insbesondere für Spritzpulver aus Metallen, Metallegierungen, Hartstoffen, Keramiken und/oder Kunststoffen.

[0019] In Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Temperatur des Gasstrahles im Bereich zwischen 300 und 500 °C gewählt. Diese Gastemperaturen eignen sich insbesondere für den Einsatz von reaktiven Gasen oder reaktiven Gasbestandteilen. Als reaktive Gase oder Gasbestandteile sind insbesondere stickstoffhaltige Gase zu erwähnen.

[0020] In Weiterbildung der Erfindung wird ein Gasstrahl mit einem Druck von 5 bis 50 bar eingesetzt. Vor allem das Arbeiten mit höheren Gasdrücken bringt zusätzliche Vorteile, da die Energieübertragung in Form von kinetischer Energie erhöht wird. Im erfindungsgemäßen Verfahren eignen sich Gasdrücke im Bereich von 21 bis 50 bar. Hervorragende Spritzergebnisse wurden beispielsweise mit Gasdrücken von etwa 35 bar erzielt. Die Hochdruckgasversorgung kann beispielsweise durch das in der deutschen Patentanmeldung DE 197 16 414.5 beschriebene Verfahren bzw. die dort beschriebene Gasversorgungsanlage sichergestellt werden.

[0021] Im erfindungsgemäßen Verfahren können die Pulverpartikel auf eine Geschwindigkeit von 300 bis 1600 m/s beschleunigt werden. Im erfindungsgemäßen Verfahren eignen sich dabei insbesondere Geschwindigkeiten der Pulverpartikel zwischen 1000 und 1600 m/s, besonders bevorzugt Geschwindigkeiten der Pulverpartikel zwischen 1250 und 1600 m/s, da in diesem Fall die Energieübertragung in Form von kinetischer Energie besonders hoch ausfällt.

[0022] Die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Pulver besitzen bevorzugt Partikelgrößen von 1 bis 100 µm.

[0023] Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens können alle geeigneten Vorrichtungen eingesetzt werden. Insbesondere gilt dies für die in der EP 0 484 533 B1 beschriebene Vorrichtung.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Beschichten von Substratwerkstoffen durch thermisches Spritzen, wobei ein pulverförmiger Zusatzwerkstoff mittels eines Gases auf

die zu beschichtende Oberfläche des Substratwerkstoffes geleitet wird, ohne daß die Pulverpartikel des Zusatzwerkstoffes im Gasstrahl geschmolzen werden, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Gas Stickstoff enthaltendes sauerstofffreies Gas, Kohlendioxid oder Mischungen davon enthält.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** dem Gas Helium zugemischt ist.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Temperatur des Gasstrahles im Bereich zwischen 30 und 800 °C liegt.

4. Verfahren nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Temperatur des Gasstrahles im Bereich zwischen 300 und 500 °C liegt.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Gasstrahl einen Druck von 5 bis 50 bar aufweist.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Pulverpartikel auf eine Geschwindigkeit von 300 bis 1600 m/s beschleunigt werden.

7. Verfahren nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Pulverpartikel auf eine Geschwindigkeit zwischen 1000 und 1600 m/s beschleunigt werden.

Claims

1. Process for coating substrate materials by thermal spraying, in which a pulverulent additive is guided by means of a gas onto that surface of the substrate material which is to be coated without the powder particles of the additive being melted in the gas jet, **characterized in that** the gas contains nitrogen-containing, oxygen-free gas, carbon dioxide or mixtures thereof.

2. Process according to Claim 1, **characterized in that** helium is admixed with the gas.

3. Process according to one of Claims 1 or 2, **characterized in that** the temperature of the gas jet is in the range between 30 and 800°C.

4. Process according to Claim 3, **characterized in that** the temperature of the gas jet is in the range between 300 and 500°C.

5. Process according to one of Claims 1 to 4, **characterized in that** the gas jet is at a pressure of from

5 to 50 bar.

6. Process according to one of Claims 1 to 5, **characterized in that** the powder particles are accelerated to a velocity of 300 to 1 600 m/s.

7. Process according to Claim 6, **characterized in that** the powder particles are accelerated to a velocity of between 1 000 and 1 600 m/s.

Revendications

1. Procédé pour l'enduction de matériaux de substrats par pulvérisation thermique, dans lequel un matériau additif sous forme pulvérulente est guidé au moyen d'un gaz sur la surface à revêtir du matériau de substrat, sans que les particules de poudre du matériau additif soient fondues dans le jet de gaz, **caractérisé en ce que** le gaz contient un gaz exempt d'oxygène contenant de l'azote, du dioxyde de carbone ou un mélange de ceux-ci.

2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** l'on ajoute de l'hélium au gaz.

3. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, **caractérisé en ce que** la température du jet de gaz est dans la plage comprise entre 30 et 800°C.

4. Procédé selon la revendication 3, **caractérisé en ce que** la température du jet de gaz est dans la plage comprise entre 300 et 500°C.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** le jet de gaz est à une pression de 5 à 50 bars.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** les particules de poudre sont accélérées à une vitesse comprise entre 300 et 1600 m/s.

7. Procédé selon la revendication 6, **caractérisé en ce que** les particules de poudre sont accélérées à une vitesse comprise entre 1000 et 1600 m/s.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.